

USE OF SURFACE ACTIVE STRUCTURAL COPOLYMER AS DISPERSANT AND/OR GRINDING ASSISTANT

Publication number: JP11104479 (A)

Publication date: 1999-04-20

Inventor(s): EGRAZ JEAN-BERNARD; JACQUEMET CHRISTIAN; MONGOIN JACQUES; SUAU JEAN-MARC +

Applicant(s): COATEX SA +

Classification:

- international: B01F17/52; C08F220/04; C08F220/28; C09C3/00; C09C3/04; D21H17/67; D21H19/36; B01F17/52; C08F220/00; C09C3/00; C09C3/04; D21H17/00; D21H19/00; (IPC1-7): B01F17/52; C09C3/00; D21H17/67; D21H19/36

- European: C08F290/06B; C08F220/04; C08F220/28; C09C3/04

Application number: JP19980204092 19980717

Priority number(s): FR19970009387 19970718

Also published as:

EP0892020 (A1)

EP0892020 (B1)

ZA9806371 (A)

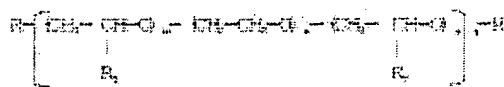
US6093764 (A)

TW225871 (B)

[more >>](#)

Abstract of JP 11104479 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous suspension of an inorganic material which is easy to handle regardless of the surface property of the inorganic material by using a copolymer which is made up of an ethylene unsaturated monomer with carboxylic acid group, sulfonic acid group or phosphoric acid group and an ethylene unsaturated monomer without carboxylic acid group and one kind of oxyalkylated surfactant monomer as a dispersant/grinding assistant. SOLUTION: An aqueous suspension is obtained by using a copolymer made up of an ethylene unsaturated monomer with carboxylic acid group, sulfonic acid group or phosphoric acid group, an ethylene unsaturated monomer without carboxylic acid group and one kind of alkoxylated monomer with a hydrophobic group at the terminal represented by formula ((m) and (p) are each a number of alkyleneoxide units and are 100 or less; (n) is a number of ethyleneoxide units and is 100 or less; (q) is a numeral of 1 or larger representing the number $0 \leq q(n+m+p) \leq 100$; R₁, R₂ are each hydrogen, methyl group or ethyl group; R is a polymeric unsaturated group belonging to the group of ester acrylates or the like and so forth; and R' is a certain kind of hydrophobic group when R indicates an unsaturated group or a polymeric unsaturated group).



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-104479

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁸
B 01 F 17/52
C 09 C 3/00
D 21 H 19/36
17/67

識別記号

F I
B 01 F 17/52
C 09 C 3/00
D 21 H 1/22
3/78

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全22頁)

(21)出願番号 特願平10-204092

(22)出願日 平成10年(1998)7月17日

(31)優先権主張番号 97 09387

(32)優先日 1997年7月18日

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 598100667

コアテツクス・エス・アー
フランス国、69730・ジュネ、ゾーン・ア
ンデュストリエル・リヨン・ノール、リ
ユ・アンペール、35

(72)発明者 ジヤン-ベルナルー・エグラ
フランス国、69130・エキユリ、アンバ
ス・ドユ・ムーラン・キヤロン(番地な
し)

(72)発明者 クリストヤン・ジヤクメ
フランス国、69005・リヨン、アレ・アン
リエット、24

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散剤及び／又は粉碎助剤としての界面活性構造コポリマーの使用

(57)【要約】

【課題】 無機物質の水性懸濁液を得るために分散剤及び／又は粉碎助剤としての界面活性構造コポリマー。

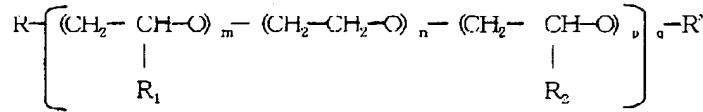
【解決手段】 a) エチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマーと、
b) 任意成分として、エチレン性不飽和とスルホン酸基もしくはリン酸基又はそれらの混合基をもつ少なくとも1種のモノマーと、
c) 任意成分として、エチレン性不飽和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマーと、
d) エチレン性不飽和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化界面活性モノマーから構成されるコポリマーを分散剤及び／又は粉碎助剤として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散及び／又は粉碎する無機物質が親水性であるか疎水性であるかを問わずに無機物質の水性懸濁液用の分散剤及び／又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用であって、前記コポリマーが、

a) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、桂皮酸等の一酸から必須に選択され、場合によりイタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の二酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸、及びマレイン酸もしくはイタコン酸のC₁～C₄モノエステル等の二酸半エステル、又はそれらの混合物を加えてもよい、エチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマーと、

b) 任意成分として、アクリラミドメチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選択される、エチレン性不飽和とスルホン酸基をもつモノマーであるか、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、エチレングリコールアクリレートホスフェート、プロピレングリコールアクリレートホスフェート及びそれらのエトキシレートから選択される、エチレン性不飽和とリン酸基をもつモノマーであるか、又はそれらの混合物である少なくとも1種のモノマーと、



[式中、m及びpは100以下のアルキレンオキシドユニットの数を表し、nは100以下のエチレンオキシドユニットの数を表し、qは1又は1より大きい数であって且つ0≤q (n+m+p) ≤100となるような数を表し、R₁は水素、メチル基又はエチル基を表し、R₂は水素、メチル基又はエチル基を表し、Rはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルフタル酸エステルからなる群、又はアクリルウレタン、メタクリルウレタン、α-α'-ジメチル-m-イソプロペニルベンジルウレタン、アリルウレタン等の不飽和ウレタンの群に属する重合性不飽和基を表し、R'は、Rが不飽和ウレタンの群に属する不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が8以上の直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が8以上のジアルキルアミン等の疎水基を表し、Rがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル又はビニルフタル酸エステルの群に属する重合性不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が30より多い直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリー

c) 任意成分として、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ジイソブチレン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド又は例えばジメチルアミノプロピルアクリラミドもしくはジメチルアミノプロピルメタクリラミド等のその置換誘導体；グリコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドもしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムスルフェート；トリメチルアンモニウムエチルクロリドのメタクリレートもしくはトリメチルアンモニウムエチルスルフェートのメタクリレート、並びにそれらのアクリレート及び第4級化アクリルアミド対応物及び／又はジメチルジアリルアンモニウムクロリドから構成される群から選択される、エチレン性不飽和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマーと、

d) 一般式(I)：

【化1】

ルアルキル、アリール基又は炭素原子数が2以上ジアルキルアミン等の疎水基を表す]のエチレン性不飽和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化モノマーから構成され、成分(a)。

(b)、(c)及び(d)の合計が100であり、50以下、好ましくは25以下の比粘度をもつことを特徴とする前記使用。

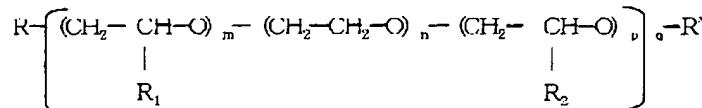
【請求項2】 コポリマーが、

a) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、桂皮酸等の一酸から必須に選択され、場合によりイタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の二酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸、及びマレイン酸もしくはイタコン酸のC₁～C₄モノエステル等の二酸半エステル、又はそれらの混合物を加えてもよい、エチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマー99～10重量%と、

b) アクリラミドメチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選択される、エチレン性不飽和とスルホン酸基をもつモノマーであるか、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、エチレングリコールアクリ

レートホスフェート、プロピレングリコールアクリレートホスフェート及びそれらのエトキシレートから選択される、エチレン性不飽和とリン酸基をもつモノマーであるか、又はそれらの混合物である少なくとも1種のモノマー0~50重量%と、

c) メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ジイソブチレン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド又は例えればジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはジメチルアミノプロピ



[式中、m及びpは100以下のアルキレンオキシドユニットの数を表し、nは100以下のエチレンオキシドユニットの数を表し、qは1又は1より大きい数であって且つ0≤q (n+m+p) ≤100となるような数を表し、R₁は水素、メチル基又はエチル基を表し、R₂は水素、メチル基又はエチル基を表し、Rはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルフタル酸エステルからなる群、又はアクリルウレタン、メタクリルウレタン、α-α'-ジメチル-m-イソプロペニルベンジルウレタン、アリルウレタン等の不飽和ウレタンの群に属する重合性不飽和基を表し、R'は、Rが不飽和ウレタンの群に属する不飽和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が8以上の直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が8以上のジアルキルアミン等の疎水基を表し、Rがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル又はビニルフタル酸エステルの群に属する重合性不飽和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が30より多い直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が22以上のジアルキルアミン等の疎水基を表す]のエチレン性不飽和をもち且つ末端に疎水基をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化モノマー1~90重量%から構成され、成分(a)、(b)、(c)及び(d)の合計が100であり、50以下、好ましくは25以下の比粘度をもつことを特徴とする、請求項1に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項3】 コポリマーが、

ルメタクリルアミド等のその置換誘導体；グリコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドもしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムスルフェート；トリメチルアンモニウムエチルクロリドのメタクリレートもしくはトリメチルアンモニウムエチルスルフェートのメタクリレート、並びにそれらのアクリレート及び第4級化アクリルアミド対応物及び/又はジメチルジアリルアンモニウムクロリドから構成される群から選択される、エチレン性不飽和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマー0~50重量%と、

d) 一般式(I)：

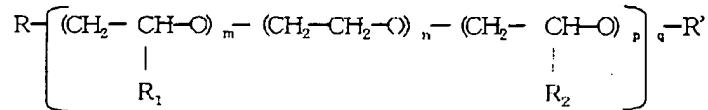
【化2】

a) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、桂皮酸等の一酸から必須に選択され、場合によりイタコン酸、フル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の二酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸、及びマレイン酸もしくはイタコン酸のC₁~C₄モノエステル等の二酸半エステル、又はそれらの混合物を加えてもよい、エチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマー97~50重量%と、

b) アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選択される、エチレン性不飽和とスルホン酸基をもつモノマーであるか、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、エチレングリコールアクリレートホスフェート、プロピレングリコールアクリレートホスフェート及びそれらのエトキシレートから選択される、エチレン性不飽和とリン酸基をもつモノマーであるか、又はそれらの混合物である少なくとも1種のモノマー0~50重量%と、

c) メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エスエルもしくはメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ジイソブチレン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド又は例えればジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等のその置換誘導体；グリコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；メ

タクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドもしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムスルフェート：トリメチルアンモニウムエチルクロリドのメタクリレートもしくはトリメチルアンモニウムエチルスルフェートのメタクリレート、並びにそれらのアクリレート及び第4級化アクリルアミド対応物及び



[式中、m及びpは100以下のアルキレンオキシドユニットの数を表し、nは100以下のエチレンオキシドユニットの数を表し、qは1又は1より大きい数であって且つ $0 \leq q (n+m+p) \leq 100$ となるような数を表し、R₁は水素、メチル基又はエチル基を表し、R₂は水素、メチル基又はエチル基を表し、Rはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イダコン酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルフタル酸エステルからなる群、又はアクリルウレタン、メタクリルウレタン、 $\alpha - \alpha'$ -ジメチル-m-イソプロペニルベンジルウレタン、アリルウレタン等の不飽和ウレタンの群に属する重合性不飽和基を表し、R'は、Rが不飽和ウレタンの群に属する不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が8以上の直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が8以上のジアルキルアミン等の疎水基を表し、Rがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル又はビニルフタル酸エステルの群に属する重合性不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が30より多い直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が22以上のジアルキルアミン等の疎水基を表す]のエチレン性不饱和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化モノマー3～50重量%から構成され、成分(a)、(b)、(c)及び(d)の合計が100であり、50以下、好ましくは25以下の比粘度をもつことを特徴とする、請求項2に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項4】 Rがメタクリル酸エステル群又はメタクリルウレタンの群に属する基を表すとき、R'がトリスチリルフェニル等の疎水基を表すことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項5】 コポリマーが酸形態であるか、あるいはアルカリカチオン、特にナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム、又はステアリルアミン、エタノールアミン(モノ、ジ、トリエタノールアミン)、モノ及びジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキ

/又はジメチルジアリルアンモニウムクロリドから構成される群から選択される、エチレン性不饱和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマー0～50重量%と、

d) 一般式(I)：

【化3】

シルアミン等の脂肪族及び/又は環状第1、第2もしくは第3アミン類により構成される群から選択される、1種以上の1価の中和剤及び/又はアルカリ土類2価カチオン、特にマグネシウム及びカルシウム、又は亜鉛、3価カチオン、特にアルミニウム、もしくは4価以上の所定のカチオンから構成される群から選択される、1種以上の多価の中和剤で部分的又は完全に中和されていることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項6】 前記コポリマーが、無機物質乾燥重量に対してコポリマー乾燥画分0.05～5重量%の割合で導入されることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項7】 無機物質が帶電親水性表面をもつ無機物質から選択され、好ましくは天然もしくは合成炭酸カルシウム、ドロマイト、カオリン又はそれらの混合物、特に好ましくは白亜、方解石又は大理石から選択されることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項8】 無機物質が疎水性表面をもつ無機物質から選択され、好ましくはタルク、雲母又はそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【請求項9】 無機物質が親水性表面をもつ無機物質の混合物及び/又は疎水性表面をもつ無機物質の混合物、好ましくはタルクと炭酸カルシウム又はタルクとカオリיןの混合物であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の分散剤及び/又は粉碎助剤としてのコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機物質の種類を問わずに無機材料の水性懸濁液用分散剤又は粉碎助剤としての、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0002】

【従来技術】 実際に、粒子の表面が水に対して異なる親

和力をもつ種々の無機材料又は無機顔料の水性懸濁液を製紙分野用工業製品の製造、特に紙の填料又はコーティングに使用することは既に旧来から知られている。

【0003】即ち、第1の分類の無機材料は帶電親水性表面をもつ無機物質から構成され、例えば天然又は合成炭酸カルシウム、特に白亜、方解石もしくは大理石、ドロマイト又はカオリンや、硫酸カルシウム、酸化チタン、サテンホワイト、水酸化アルミニウム等である。

【0004】第2の分類は疎水性表面をもつ無機填料を含み、例えばタルク、雲母等である。

【0005】ところで、これらの2種の無機物質を製紙業者に輸送するために特に高濃度で水に懸濁すると流動性が一定でなくなる。しかし、これらの物質は使用者に同一基準の品質を用意すべきであり、即ち非攪拌下に槽に数日間貯蔵しても使用者が容易に取り扱えるように、無機材料粒子の沈殿又は凝固の危険をすべて避けられるような値のブルックフィールド粘度をもつべきである。更に、これらの懸濁液は水の存在量によって決まる全輸送費用を軽減するよう無機材料濃度をできるだけ高くすべきである。

【0006】従来、親水性表面をもつ無機填料に一般に使用されている分散剤又は粉碎助剤は低分子量又は比粘度2.5以下のポリアクリレートである(EP100947、EP542643、EP542644)。

【0007】しかし、これらの物質は単独又は混合物として広く使用されているタルクや雲母等の疎水性無機物質の懸濁及び/又は粉碎には有効でないという欠点がある。

【0008】この他にモノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーも同じ目的のために使用するものとして当業者に公知である(EP0003235、EP215565)。しかし、これらのコポリマーは炭酸カルシウム、カオリン、硫酸カルシウム又は酸化チタン等の親水性表面をもつ無機材料の懸濁及び/又は粉碎には有効でないという欠点がある。

【0009】このように、疎水性表面をもつ無機材料を分散及び/又は粉碎するために、親水性表面をもつ無機材料の分散剤及び/又は粉碎助剤として有効であることが知られている分散剤及び/又は粉碎剤を使用することと、あるいは逆に親水性表面をもつ無機材料を分散及び/又は粉碎するために、疎水性表面をもつ無機材料の分散剤及び/又は粉碎助剤として有効であることが知られている分散剤及び/又は粉碎剤を使用することは今日まで当業者にとって極めて困難である。

【0010】無機材料種に適した分散剤及び/又は粉碎助剤を使用するというこの問題に対して、本願出願人は十分な研究を重ねた結果、界面活性モノマーの疎水鎖の基を選択することにより、分散及び/又は粉碎しようとする無機物質の表面の性質を問わずに分散剤及び/又は粉碎助剤としてコポリマーを使用できることを知見し

た。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は無機材料の表面の性質を問わずに使用者にとって取り扱い易い無機材料の水性懸濁液を得ることである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的は、

a) エチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマーと、

b) 任意成分として、エチレン性不飽和とスルホン酸基もしくはリン酸基又はそれらの混合基をもつ少なくとも1種のモノマーと、

c) 任意成分として、エチレン性不飽和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマーと、

d) エチレン性不飽和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化界面活性モノマーから構成されるコポリマーを分散剤及び/又は粉碎助剤として使用することにより達成される。

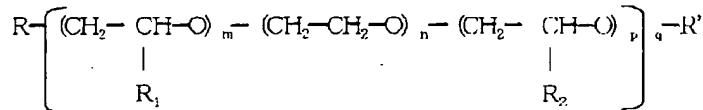
【0013】無機材料の水性懸濁液分散剤及び/又は粉碎助剤としての本発明によるコポリマーの使用は、前記コポリマーが、

a) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、桂皮酸等の一酸から必須に選択され、場合によりイタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の二酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸、及びマレイン酸もしくはイタコン酸のC₁~C₄モノエステル等の二酸半エステル、又はそれらの混合物を加えてもよいエチレン性不飽和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマーと、

b) 任意成分として、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選択される、エチレン性不飽和とスルホン酸基をもつモノマーであるか、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、エチレングリコールアクリレートホスフェート、プロピレングリコールアクリレートホスフェート及びそれらのエトキシレートから選択される、エチレン性不飽和とリン酸基をもつモノマーであるか、又はそれらの混合物である少なくとも1種のモノマーと、

c) 任意成分として、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ジイソブチレン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド又は例えばジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはジメ

チルアミノプロピルメタクリルアミド等のその置換誘導体；グリコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドもしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムスルフェート；トリメチルアンモニウムエチルクロリドメタクリレートもしくはトリメチルアンモニウムエチルスルフェートメタクリレート、並びにそれらのアクリレート及び第4級化アクリルアミ



【0015】[式中、m及びpは100以下のアルキレンオキシドユニットの数を表し、nは100以下のエチレンオキシドユニットの数を表し、qは1又は1より大きな数であって且つ $0 \leq q (n+m+p) \leq 100$ となるような数を表し、R₁は水素、メチル基又はエチル基を表し、R₂は水素、メチル基又はエチル基を表し、R是アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルフタル酸エステルからなる群、又はアクリルウレタン、メタクリルウレタン、 α - α' -ジメチル-m-イソプロペニルベンジルウレタン、アリルウレタン等の不飽和ウレタンの群に属する重合性不饱和基を表し、R'は、Rが不饱和ウレタンの群に属する不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が8以上の直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が8以上のジアルキルアミン等の疎水基を表し、Rがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル又はビニルフタニル酸エステルの群に属する重合性不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が30より多い直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が22以上のジアルキルアミン等の疎水基を表す]のエチレン性不饱和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のオキシアルキル化モノマーから構成され、成分(a)、(b)、(c)及び(d)の合計が100であり、50以下、好ましくは25以下の比粘度をもつことを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下の記載では、モノマー(d)を固有モノマーと呼ぶ。

【0017】より特定的には、上記コポリマーの使用は該コポリマーが、

a) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、桂皮酸等の一酸から必須に選択され、場合によりイタコン酸、フマル酸、マレイイン酸、シトラコン酸等の二酸、無水マレイイン酸等の無水カルボン酸、及びマレ

ド対応物及び／又はジメチルジアリルアンモニウムクロリドから構成される群から選択されるエチレン性不饱和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマーと、

d) 一般式(I)：

【0014】

【化4】

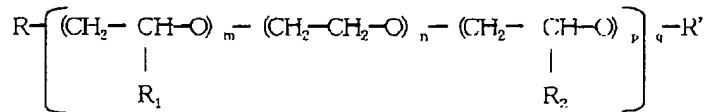
イン酸もしくはイタコン酸のC₁～C₄モノエステル等の二酸半エステル、又はそれらの混合物を加えてもよいエチレン性不饱和とカルボン酸基をもつ少なくとも1種のモノマー9.9～1.0重量%、より特定的には共重合法の理由で9.7～5.0重量%と、

b) アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸及びスチレンスルホン酸から選択される、エチレン性不饱和とスルホン酸基をもつモノマーであるか、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、プロピレングリコールメタクリレートホスフェート、エチレングリコールアクリレートホスフェート、プロピレングリコールアクリレートホスフェート及びそれらのエトキシレートから選択される、エチレン性不饱和とリン酸基をもつモノマーであるか、又はそれらの混合物である少なくとも1種のモノマー0～5.0重量%と、

c) メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ジイソブチレン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不饱和アミド又は例えジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等のその置換誘導体；グリコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル；メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドもしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムスルフェート；トリメチルアンモニウムエチルクロリドメタクリレートもしくはトリメチルアンモニウムエチルスルフェートメタクリレート、並びにそれらのアクリレート及び第4級化アクリルアミド対応物及び／又はジメチルジアリルアンモニウムクロリドから構成される群から選択されるエチレン性不饱和をもち且つカルボン酸基をもたない少なくとも1種のモノマー0～5.0重量%と、

d) 一般式(I) :

【0018】



【0019】[式中、m及びpは100以下のアルキレンオキシドユニットの数を表し、nは100以下のエチレンオキシドユニットの数を表し、qは1又は1より大きな数であって且つ $0 \leq q(n+m+p) \leq 100$ となるような数を表し、R₁は水素、メチル基又はエチル基を表し、R₂は水素、メチル基又はエチル基を表し、Rはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルフタル酸エステルから成る群、又は例えばアクリルウレタン、メタクリルウレタン、 $\alpha-\alpha'$ -ジメチル-m-イソプロペニルベンジルウレタン、アリルウレタン等の不飽和ウレタンの群に属する重合性不饱和基を表し、R'は、Rが不饱和ウレタンの群に属する不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が8以上の直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が8以上のジアルキルアミン等の疎水基を表し、Rがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル又はビニルフタル酸エステルの群に属する重合性不饱和基を表すときには、トリスチリルフェニル及び炭素原子数が30より多い直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アリール基又は炭素原子数が22以上のジアルキルアミン等の疎水基を表す]のエチレン性不饱和をもち且つ末端に疎水鎖をもつ少なくとも1種のアルコキシリ化モノマー1~90重量%、より特定的には共重合方法の理由で3~50重量%から構成され、成分(a)、(b)、(c)及び(d)の合計が100であり、50以下、好ましくは25以下の比粘度をもつことを特徴とする。

【0020】本発明により使用されるコポリマーは、公知触媒系及び連鎖移動剤の存在下に適当な溶媒中で溶液、正逆エマルション、懸濁液又は沈殿のいずれかの公知ラジカル共重合法により得られる。

【0021】酸形態で得られ、場合により蒸留されるこのコポリマーは、1価又は多価の1種以上の中和剤で部分的又は完全に中和してもよく、中和剤は例えばアルカリカチオン、特にナトリウム、カリウム、アンモニウム又は例えばステアリルアミン、エタノールアミン(モノ、ジ、トリエタノールアミン)、モノ及びジエチルアミン、シクロヘキシリルアミン、メチルシクロヘキシリルアミン等の脂肪族及び/又は環状第1、第2もしくは第3アミン類により構成される群から選択されるものや、アルカリ土類2価カチオン、特にマグネシウムとカルシウ

【化5】

ム、亜鉛、3価カチオン、特にアルミニウム、又は4価以上の所定のカチオンから構成される群から選択されるものである。

【0022】各中和剤は価数に適した中和度に応じた量で使用される。

【0023】別の態様によると、共重合反応により得られるコポリマーは場合により完全又は部分中和反応前又は後に、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン又はそれらの混合物から構成される群に特に属する1種以上の極性溶媒により当業者に公知の静的又は動的方法により処理し、数相に分離してもよい。

【0024】このとき、相の1個は無機材料の水性懸濁液分散剤及び/又は粉碎助剤として本発明により使用されるコポリマーに対応する。

【0025】コポリマーの比粘度は記号 η で表され、次のように決定される。

【0026】ソーダ(炭酸ナトリウム又は水酸化ナトリウム等)で中和した乾燥ポリマー2.5gと脱イオン水溶液(bipermeated water solution)50mlに相当する溶液が得られるように重合溶液を分取する。次に25°Cで恒温に制御した浴にボーメ定数0.000105の毛管粘度計を入れ、ポリマーを含む所定量の上記溶液の流動時間と、前記コポリマーを含まない同一容量の脱イオン水溶液の流動時間を測定する。こうして、関係式: $\eta = \{(\text{ポリマー溶液の流動時間}) - (\text{脱イオン水溶液の流動時間})\} / (\text{脱イオン水溶液の流動時間})$ により比粘度 η を決定することができる。

【0027】毛管は一般に、コポリマーを含まない脱イオン水溶液の流動時間を約90~100秒間として、非常に良好な精度で比粘度を測定できるように選択される。

【0028】実際に、分散しようとする無機物質の分散を実施する方法は、攪拌下に分散剤の水溶液を調製した中に分散しようとする無機物質を導入することにより行われ、分散する無機物質は非常に多様な起源のものでよく、2種類に分類できる。

【0029】第1の分類は帶電親水性表面をもつ無機物質から構成され、例えば天然もしくは合成炭酸カルシウム、特に白亜、方解石、大理石、ドロマイド、カオリソ、硫酸カルシウム、酸化チタン、サテンホワイト、水酸化アルミニウム又は他の任意の親水性表面をもつ鉱物である。

【0030】第2の分類は疎水性表面をもつ無機填料を

含み、例えばタルク、雲母又は他の任意の疎水性表面をもつ鉱物である。

【0031】同様に、実際に、細分化しようとする無機物質の粉碎操作は、粉碎助剤を含む水性媒体中で粉碎媒体により無機物質を非常に微細な粒子に粉碎することにより行われる。こうして粉碎しようとする無機物質の水性懸濁液が形成される。

【0032】粉碎しようとする無機物質の懸濁液に、0.20~4mmの粒度の粉碎媒体を加えると有利である。粉碎媒体は一般に酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム又はそれらの混合物、高硬度合成樹脂、鋼等の多様な材料の粒子形態をとる。このような粉碎媒体の組成の1例は仏国特許第FR2303681号に与えられており、酸化ジルコニウム30~70重量%、酸化アルミニウム0.1~5重量%及び酸化ケイ素5~20重量%から形成される粉碎エレメントが記載されている。

【0033】粉碎媒体は、この粉碎材料と粉碎しようとする無機物質の重量比が少なくとも2/1、好ましくは3/1~5/1となるような量を懸濁液に加えるのが好ましい。

【0034】次に懸濁液と粉碎媒体の混合物にマイクロエレメント(micro-elements)を備える慣用粉碎機で行われるような機械的攪拌作用を加える。

【0035】本発明によると、無機物質の水性懸濁液と粉碎媒体から形成される混合物中に、細分化しようとする無機物質の乾燥重量(以後「乾量」という)に対してポリマーの乾分0.05~5重量%の割合で分散剤及び/又は粉碎助剤を更に導入する。

【0036】粉碎後に無機物質を優れた粉末度するために必要な時間は、粉碎しようとする無機物質の種類と量及び使用する攪拌方法と粉碎操作中の媒体の温度によって異なる。

【0037】以下、非限定的な実施例により本発明の範囲及び利点をよりよく理解されるだろう。

【0038】

【実施例】

実施例1

本実施例は、炭酸カルシウムの水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0039】このために、下記試験の各々は、粒子の90%が直径2μm未満の粒度のGummern(オーストリア)鉱床産大理石を出発材料とし、水を入れた2リットル容ビーカーに乾燥物質換算濃度(以後「乾分濃度」という)65%の懸濁液を得るために必要な量の前記大理石を攪拌下に一度に導入した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して0.5重量%の乾燥コポリマーに相当する量の被験コポリマーを入れた。

【0040】20分間攪拌後に、適当な回転体を用いて10rpm及び100rpmでRVT型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度を測定した。

【0041】試験1: 本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレートを使用した。

【0042】試験2: 本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレート25重量部とBASF社から商品名Puronc PE4300で市販されているアルキレンポリオキシド75重量部から構成される混合物を使用した。

【0043】試験3: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0044】試験4: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド40モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0045】試験5: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド60モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.43のポリマーを使用した。

【0046】試験6: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数22の直鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.54のポリマーを使用した。

【0047】試験7: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が-N-(R"R')基であり、R"及びR'が炭素原子数12の直鎖アルキル鎖であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=50である一般式(I)のメタクリレート5重量%から構成される比粘度1.52のポリマーを使用した。

【0048】試験8: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数28の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.47のポリマーを使用した。

【0049】試験9: 本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数30の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一

般式(I)のメタクリルウレタン r 重量%から構成される比粘度1.79のポリマーを使用した。

【0050】試験10：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリレート10重量%から構成される比粘度2.59のポリマーを使用した。

【0051】試験11：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸80重量%と、エチルアクリレート2重量%と、メタクリル酸8重量%と、疎水基R'がトリスチリルフェニル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン10重量%から構成される比粘度5.49のポリマーを使用した。

【0052】試験12：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸97重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート3重量%から構成される比粘度3.02のポリマーを使用した。

【0053】試験13：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸93重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート7重量%から構成される比粘度3.94のポリマーを使用した。

【0054】試験14：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート15重量%から構成される比粘度3.74のポリマーを使用した。

【0055】試験15：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、メタクリル酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度7.53のポリマーを使用した。

【0056】試験16：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、イタコン酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度5.58のポリマーを使用した。

【0057】試験17：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、マレイン酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度7.16のポリマーを使用した。

【0058】試験18：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、

アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度6.68のポリマーを使用した。

【0059】試験19：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0060】試験20：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、エチレングリコールメタクリレートホスフェート5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度5.71のポリマーを使用した。

【0061】試験21：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸80重量%と、エチルアクリレート2重量%と、メタクリル酸8重量%と、疎水基R'がトリスチリルフェニル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン10重量%から構成される比粘度5.49のポリマーを使用した。

【0062】試験22：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート5重量%から構成される比粘度0.67のポリマーを使用した。

【0063】試験23：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度1.94のポリマーを使用した。

【0064】試験24：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度2.66のポリマーを使用した。

【0065】試験25：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度12.04のポリマーを使用した。

【0066】試験26：本試験は本発明の例であり、ソーダで70%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0067】全実験結果を下表1にまとめる。

【0068】

【表1】

表 1

	試験番号	懸濁液のブルックフィールド粘度 (mPa·s)	
		10 rpm	100 rpm
従来技術	1	2000	350
従来技術	2	24000	6200
本発明	3	800	210
本発明	4	1000	225
本発明	5	1900	320
本発明	6	1280	270
本発明	7	1400	260
本発明	8	840	210
本発明	9	1040	230
本発明	10	1150	230
本発明	11	750	210
本発明	12	1250	270
本発明	13	1100	230
本発明	14	950	230
本発明	15	600	180
本発明	16	600	175
本発明	17	700	215
本発明	18	800	230
本発明	19	1100	290
本発明	20	600	185
本発明	21	750	210
本発明	22	1850	325
本発明	23	1000	215
本発明	24	1100	290
本発明	25	650	215
本発明	26	190	110

【0069】表1から明らかなように、本発明によるとブルックフィールド粘度の低い炭酸カルシウムの水性懸濁液が得られる。

【0070】更に、疎水性表面をもつ無機物質の懸濁液で広く使用されているようにポリアクリレートとアルキレンポリオキシドを併用しても、ブルックフィールド粘度の低い炭酸カルシウムの懸濁液は得られないことも明らかである。

【0071】実施例2

本実施例は本発明の例であり、乾分濃度45%の炭酸カルシウムの水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0072】このために、下記試験番号27は粒子の90%が直径2μm未満の粒度のGummersn（オーストリア）鉱床産大理石を出発材料とし、水を入れた2リットル容ビーカーに乾分濃度45%の懸濁液を得るために必要な量の前記大理石を攪拌下に一度に導入した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して0.23重量%の乾燥コポリマーに相当する量の被験コポリマーを入れた。

【0073】使用したコポリマーは、ソーダで75%まで中和し、分別法から得られ、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーである。

【0074】20分間攪拌後に、適当な回転体を用いて10 rpm及び100 rpmでRVT型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度を測定した。

【0075】これらの粘度は夫々790 mPa·s及び110 mPa·sであった。

【0076】実施例3

本実施例もより粒度の粗い炭酸カルシウムの水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0077】このために、下記試験の各々は粒子の60%が直径2μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、水を入れた2リットル容ビーカーに乾分濃度75%の懸濁液を得るために必要な量の前記大理石を攪拌下に一度に導入した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して0.5重量%の乾燥コ

ポリマーに相当する量の被験コポリマーを入れた。

【0078】20分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVII型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(TO)を測定した。

【0079】これらのブラックフィールド粘度を24時間、2日間、3日間及び1週間非攪拌下に貯蔵後にも測定した。

【0080】7日間貯蔵後に攪拌前のブラックフィールド粘度(AVAG粘度)を測定し、サンプルを攪拌し、攪拌後のブラックフィールド粘度(APAG粘度)を測定した。

【0081】他方、これらのサンプルを72%まで希釈し、7日間貯蔵し、フラスコの底までスパチュラを導入して沈殿の有無を調べた。

【0082】試験28：本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレートを使用した。

【0083】試験29：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成され

る比粘度1.94のポリマーを使用した。

【0084】試験30：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸97重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート3重量%から構成される比粘度3.02のポリマーを使用した。

【0085】試験31：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0086】試験32：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸80重量%と、エチルアクリレート2重量%と、メタクリル酸8重量%と、疎水基R'がトリスチリルフェニル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン10重量%から構成される比粘度5.49のポリマーを使用した。

【0087】全実験結果を下表2にまとめる。

【0088】

【表2】

表 2

	試験番号	100rpmのブラックフィールド粘度(mPa.s)						
		TO	24時間AVAG	2日AVAG	3日AVAG	7日AVAG	7日APAG	沈殿
従来技術	28	1650	1070	1200	1375	1760	1750	なし
本発明	29	268	431	451	450	508	301	なし
本発明	30	309	594	622	616	641	309	なし
本発明	31	551	710	754	726	759	509	なし
本発明	32	526	769	809	818	849	512	なし

【0089】表2から明らかなように、経時に安定な低いブラックフィールド粘度をもち、構成粒子の粒度が粗いにも拘わらず沈殿傾向のない炭酸カルシウムの水性懸濁液が得られる。

【0090】実施例4

本実施例は、タルクの水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0091】このために、攪拌時間を45分間とした以外は実施例1で使用したと同一手順及び同一設備を使用し、乾分濃度65%の懸濁液を得るために必要な量の水と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー2.0乾燥重量%に相当する量の完全中和被験コポリマーとにFinnminerals社のタルクFinnalac C10を混合した。

【0092】試験33：本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレートを使用した。

【0093】粘度が高すぎるために攪拌機が詰まり、懸濁不能であった。

【0094】試験34：本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレート25重量部とBASF社から商品名Pluronics PE4300で市販されているアルキレンポリオキシド75重量部から構成される混合物を使用した。

【0095】試験35：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド16モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度7.5のポリマーを使用した。

【0096】試験36：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド8モルでエトキシル化し且つプロピレンオキシド13モルでオキシプロピル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.0のポリマーを使用した。

【0097】試験37：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0098】試験38：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド40モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0099】試験39：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド60モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.43のポリマーを使用した。

【0100】試験40：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリレート10重量%から構成される比粘度2.59のポリマーを使用した。

【0101】試験41：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸80重量%と、エチルアクリレート2重量%と、メタクリル酸8重量%と、疎水基R'がトリスチリルフェニル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン10重量%から構成される比粘度5.49のポリマーを使用した。

【0102】試験42：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸97重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート3重量%から構成される比粘度3.02のポリマーを使用した。

【0103】試験43：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸95重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート5重量%から構成される比粘度3.31のポリマーを使用した。

【0104】試験44：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸93重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート7重量%から構成される比粘度3.94のポリマーを使用した。

【0105】試験45：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート15重量%から構成される比粘度3.74のポリマーを使用した。

【0106】試験46：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%

と、メタクリル酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度7.53のポリマーを使用した。

【0107】試験47：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、イタコン酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度5.58のポリマーを使用した。

【0108】試験48：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、マレイン酸5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度7.16のポリマーを使用した。

【0109】試験49：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド45重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度6.68のポリマーを使用した。

【0110】試験50：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド45重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0111】試験51：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、エチレングリコールメタクリレートホスフェート5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度5.71のポリマーを使用した。

【0112】試験52：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸80重量%と、エチルアクリレート2重量%と、メタクリル酸8重量%と、疎水基R'がトリスチリルフェニル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン10重量%から構成される比粘度5.49のポリマーを使用した。

【0113】試験53：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度1.94のポリマーを使用した。

【0114】試験54：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成

される比粘度2.66のポリマーを使用した。

【0115】試験55：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度3.38のポリマーを使用した。

【0116】試験56：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度12.04のポリマーを使用した。

【0117】試験57：本試験は本発明の例であり、ソーダで75モル%、石灰（水酸化カルシウム等）で25モル%を中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0118】試験58：本試験は本発明の例であり、ソーダで50モル%、石灰で50モル%を中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0119】試験59：本試験は本発明の例であり、ソーダで25モル%、石灰で75モル%を中和し、アクリ

ル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0120】試験60：本試験は本発明の例であり、ソーダで75モル%、水酸化マグネシウムで25モル%を中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0121】試験61：本試験は本発明の例であり、カリ（水酸化カリウム等）で100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0122】試験62：本試験は本発明の例であり、アンモニアで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0123】全実験結果を下表3.1及び3.2にまとめる。

【0124】

【表3】

表3.1.

試験番号	測定不能	ブルックフィールド粘度 (mPa.s)	
		10rpm	100rpm
従来技術	33	測定不能	測定不能
従来技術	34	700	270
本発明	35	2840	1290
本発明	36	800	950
本発明	37	840	560
本発明	38	1160	800
本発明	39	540	730
本発明	40	440	515
本発明	41	1360	1000
本発明	42	280	260
本発明	43	200	185
本発明	44	320	290
本発明	45	880	510
本発明	46	1280	570
本発明	47	1050	550
本発明	48	1600	635
本発明	49	1480	640
本発明	50	400	260
本発明	51	1400	630

【0125】

【表4】

表3. 2.

	試験番号	ブルックフィールド粘度 (mPa·s)	
		10 rpm	100 rpm
本発明	5 2	1360	1000
本発明	5 3	400	460
本発明	5 4	460	470
本発明	5 5	840	600
本発明	5 6	2160	830
本発明	5 7	350	170
本発明	5 8	680	390
本発明	5 9	480	350
本発明	6 0	720	380
本発明	6 1	1450	710
本発明	6 2	700	390

【0126】表3. 1及び3. 2から明らかなように、本発明によると高い乾分濃度でブルックフィールド粘度の低いタルクの水性懸濁液が得られる。

【0127】更に、親水性表面をもつ無機物質の懸濁液で広く使用されているポリアクリレートを使用しても、ブルックフィールド粘度の低いタルクの懸濁液は得られないことも明らかである。

【0128】実施例5

本実施例は、量を変えた以外は実施例4と同様に、タルクの水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0129】このために、実施例4で使用したと同一手順及び同一設備を使用し、乾分濃度6.5%の懸濁液を得るために必要な量の水と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0乾燥重量%に相当する量の被験コポリマーとにFinnminerals社のタルクFinnタルクC10を混合した。

【0130】試験63：本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレートを使用した。

【0131】粘度が高すぎるために攪拌機が詰まり、懸濁不能であった。

【0132】試験64：本試験は本発明の例であり、ソーダで10.0%まで中和後に、アクリル酸8.5重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート1.5重量%から構成される比粘度2.4のポリマーを使用した。

【0133】試験65：本試験は本発明の例であり、ソーダで10.0%まで中和後に、アクリル酸8.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化し且つプロピレンオキシド1.3モルでオキシプロピル化したトリスチリルフェノールメタクリレート2.0重量%から構成

される比粘度1.9のポリマーを使用した。

【0134】試験66：本試験は本発明の例であり、アクリル酸7.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート3.0重量%から構成されるポリマーを使用した。

【0135】試験67：本試験は本発明の例であり、アクリル酸6.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート4.0重量%から構成されるポリマーを使用した。

【0136】試験68：本試験は本発明の例であり、ソーダで10.0%まで中和後に、アクリル酸5.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート1.0重量%と、アクリルアミド-2-メチル-2-プロパンスルホン酸4.0重量%から構成される比粘度4.47のポリマーを使用した。

【0137】試験69：本試験は本発明の例であり、ソーダで10.0%まで中和後に、アクリル酸5.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート1.0重量%と、エチレングリコールメタクリレートホスフェート4.0重量%から構成される比粘度3.0のポリマーを使用した。

【0138】試験70：本試験は本発明の例であり、ソーダで10.0%まで中和後に、アクリル酸4.0重量%と、エチレンオキシド2.5モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート1.0重量%と、アクリルアミド5.0重量%から構成される比粘度3.67のポリマーを使用した。

【0139】全実験結果を下表4にまとめる。

【0140】

【表5】

表 4

	試験番号	ブルックフィールド粘度 (mPa·s)	
		10 rpm	100 rpm
従来技術	6 3	測定不能	測定不能
本発明	6 4	1000	305
本発明	6 5	500	180
本発明	6 6	1080	280
本発明	6 7	780	220
本発明	6 8	280	200
本発明	6 9	200	160
本発明	7 0	165	175

【0141】表4から明らかのように、本発明によると高い乾分濃度でブルックフィールド粘度の低いタルクの水性懸濁液が得られる。

【0142】更に、親水性表面をもつ無機物質の懸濁に広く使用されているポリアクリレートを使用しても、ブルックフィールド粘度の低いタルクの懸濁液は得られないことも明らかである。

【0143】実施例6

本実施例は、雲母の水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0144】このために、実施例1で使用したと同一手順及び同一設備を使用し、乾分濃度6.8%の懸濁液を得るために必要な量の水と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥コポリマー0.6乾燥重量%に相当する量の被験コポリマーとにJungbunzlauer GmbH社から商品名Ascoat 30で市販されている雲母を混合した。

【0145】試験71：本試験は従来技術の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド23モルでエトキシル化したラウリン酸アルコールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.7のコポリマーを使用した。

【0146】試験72：本試験は従来技術の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド30モルでエトキシル化したノニルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.66のコポリマーを使用した。

【0147】試験73：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド8モルでエトキシル化し且つプロピレンオキシド13モルでオキシプロピル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.0のポリマーを使用した。

【0148】試験74：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーを使用した。

【0149】試験75：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド40モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0150】試験76：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド60モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.43のポリマーを使用した。

【0151】試験77：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数22の直鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.54のポリマーを使用した。

【0152】試験78：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数22の直鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.52のポリマーを使用した。

【0153】試験79：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数28の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.47のポリマーを使用した。

【0154】試験80：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数30の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度1.79のポリマーを使用した。

【0155】試験81：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25であ

る一般式(I)のメタクリレート10重量%から構成される比粘度2.59のポリマーを使用した。

【0156】試験82：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸97重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート3重量%から構成される比粘度3.02のポリマーを使用した。

【0157】試験83：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸93重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート7重量%から構成される比粘度3.94のポリマーを使用した。

【0158】試験84：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート15重量%から構成される比粘度3.74のポリマーを使用した。

【0159】試験85：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーを使用した。

【0160】試験86：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート5重量%から構成される比粘度0.67のポリマーを使用した。

【0161】試験87：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度1.94のポリマーを使用した。

【0162】試験88：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度2.66のポリマーを使用した。

【0163】全実験結果を表5にまとめる。

【0164】

【表6】

表5

試験番号	ブルックフィールド粘度 (mPa.s)	
	10rpm	100rpm
従来技術	71	5200
従来技術	72	5200
本発明	73	1500
本発明	74	2550
本発明	75	3400
本発明	76	2500
本発明	77	1250
本発明	78	1400
本発明	79	1100
本発明	80	1000
本発明	81	800
本発明	82	2800
本発明	83	2000
本発明	84	1000
本発明	85	1700
本発明	86	1550
本発明	87	1400
本発明	88	2300

【0165】表5から明らかなように、本発明によると高い乾分濃度でブルックフィールド粘度の低い雲母の水性懸濁液が得られる。

【0166】更に、従来技術によるコポリマーを使用しても、ブルックフィールド粘度の低い雲母の水性懸濁液は得られないことも明らかである。

【0167】実施例7

本実施例は、カオリンの水性懸濁液の調製における、モ

ノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0168】このために、実施例1で使用したと同一手順及び同一設備を使用し、乾分濃度66%の懸濁液を得るために必要な量の水と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー0.52乾燥重量%に相当する量の被験コポリマーとにECC社から商品名SPSで市販されているカオリンを混合した。

【0169】試験89：本試験は従来技術の例であり、比粘度0.45のナトリウムポリアクリレートを使用した。

【0170】試験90：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸95重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート5重量%から構成される比粘度0.40のポリマーを使用した。

【0171】試験91：本試験は本発明の例であり、ソ

ーダで100%まで中和後に、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリレート5重量%から構成される比粘度0.42のポリマーを使用した。

【0172】全実験結果を下表6にまとめる。

【0173】

【表7】

表 6

試験番号		ブルックフィールド粘度 (mPa.s)	
		10rpm	100rpm
従来技術	89	4000	850
本発明	90	3720	840
本発明	91	3700	710

【0174】表6から明らかなように、本発明による高い乾分濃度でブルックフィールド粘度の低いカオリンの水性懸濁液が得られる。

【0175】実施例8

本実施例は、親水性表面をもつか疎水性表面をもつかを問わずに無機材料混合物の水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0176】試験92：本試験は本発明の例であり、炭酸カルシウムの水性懸濁液とカオリンの水性懸濁液を平行して調製した後、得られた2種の水性懸濁液の等乾分重量混合物を調製する。

【0177】このために、粒子の60%が直径2μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、2リットル容ビーカーにPendrakeлик搅拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度70%の懸濁液を得るために必要な量の前記大理石を搅拌下に一度に導入することにより、炭酸カルシウムの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー0.5重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0178】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーである。

【0179】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度63%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸0.5乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつかオリン(ECC社の市販品SPS)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0180】これらの2種の懸濁液を20分間搅拌後に、炭酸カルシウム50乾燥重量%とカオリン50乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々714.3gと793.7gをビーカーに注いで混合した。

【0181】混合物を10分間搅拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブルックフィールド粘度測定値は1900mPa.sであった。

【0182】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(66.3%)取り扱い易い炭酸カルシウムとカオリンの混合懸濁液(50%/50%乾燥重量)である。

【0183】試験93：本試験は本発明の例であり、炭酸カルシウムの水性懸濁液とカオリンの水性懸濁液を平行して調製した後、混合して炭酸カルシウム70乾燥重量%とカオリン30乾燥重量%を含む懸濁液が得る。

【0184】このために、粒子の60%が直径2μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、2リットル容ビーカーにPendrakeлик搅拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度70%の懸濁液を得るために必要な量の前記大理石を搅拌下に一度に導入することにより、炭酸カルシウムの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー0.5重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0185】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーである。

【0186】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度63%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸0.5乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつかオリン(ECC社の市販品SPS)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0187】これらの2種の懸濁液を20分間搅拌後に、炭酸カルシウム70乾燥重量%とカオリン30乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々1000

gと476.2gをビーカーに注いで混合した。

【0188】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T_o)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は11.00mPa.sであった。

【0189】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(67.7%)取り扱い易い炭酸カルシウムとカオリンの混合懸濁液(70%/30%乾燥重量)である。

【0190】試験94：本試験は本発明の例であり、カオリンの水性懸濁液と雲母の水性懸濁液を平行して調製した後、混合してカオリン50乾燥重量%と雲母30乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0191】このために、2リットル容ビーカーにPendrak搅拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度65.1%の懸濁液を得るために必要な量のカオリン(ECC社の市販品SPS)を搅拌下に一度に導入することによりカオリンの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0192】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数22の直鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.54のポリマーである。

【0193】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度67.4%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して0.6乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつ雲母(Jungbunzlauer GmbH社の市販品Ascoat 30)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0194】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、カオリン50乾燥重量%と雲母50乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々760gと742gをビーカーに注いで混合した。

【0195】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T_o)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は73.2mPa.sであった。

【0196】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(66.2%)取り扱い易いカオリンと雲母の混合懸濁液(50%/50%乾燥重量)である。

【0197】試験95：本試験は本発明の例であり、カオリンの水性懸濁液と雲母の水性懸濁液を平行して調製した後、混合してカオリン75乾燥重量%と雲母25乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0198】このために、2リットル容ビーカーにPendrak搅拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度65.1%の懸濁液を得るために必要な量のカオリン(ECC社の市販品SPS)を搅拌下に一度に導入することによりカオリンの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0199】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数22の直鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリルウレタン5重量%から構成される比粘度2.54のポリマーである。

【0200】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度67.4%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して0.6乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつ雲母(Jungbunzlauer GmbH社の市販品Ascoat 30)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0201】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、カオリン75乾燥重量%と雲母25乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々1152gと371gをビーカーに注いで混合した。

【0202】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T_o)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は13.80mPa.sであった。

【0203】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.6%)取り扱い易いカオリンと雲母の混合懸濁液(75%/25%乾燥重量)である。

【0204】試験96：本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液とカオリンの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク75乾燥重量%とカオリン25乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0205】このために、2リットル容ビーカーにPendrak搅拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finnitalc C10)を搅拌下に一度に導入することによりタルクの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0206】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシ化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0207】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度65.1%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸1.0乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつカオリン(ECC社の市販品SPEWHITE)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0208】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク75乾燥重量%とカオリン25乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々155.6gと384gをビーカーに注いで混合した。

【0209】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて1000rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は1230mPa.sであった。

【0210】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクとカオリンの混合懸濁液(75%/25%乾燥重量)である。

【0211】試験97: 本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液とカオリンの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク50乾燥重量%とカオリン50乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0212】このために、2リットル容ビーカーにPendrak攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finntalc C10)を攪拌下に一度に導入することによりタルクの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0213】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシリ化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0214】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度65.1%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸1.0乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつカオリン(ECC社の市販品SPEWHITE)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0215】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク50乾燥重量%とカオリン50乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々770.5gと768gをビーカーに注いで混合した。

【0216】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて1000rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は2380mPa.sであった。

【0217】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクとカオリンの混合懸濁液(50%/50%乾燥重量)である。

【0218】試験98: 本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液とカオリンの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク25乾燥重量%とカオリン75乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0219】このために、2リットル容ビーカーにPendrak攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finntalc C10)を攪拌下に一度に導入することによりタルクの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0220】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシリ化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0221】同一方法及び同一設備を使用して、乾分濃度65.1%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸1.0乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつカオリン(ECC社の市販品SPEWHITE)の水性懸濁液を同時に調製した。

【0222】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク25乾燥重量%とカオリン75乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々385.2gと1152gをビーカーに注いで混合した。

【0223】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて1000rpmでDVI型ブラックフィールド粘度計により周囲温度でブラックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブラックフィールド粘度測定値は1860mPa.sであった。

【0224】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクとカオリンの混合懸濁液(25%/75%乾燥重量)である。

【0225】試験99: 本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液と炭酸カルシウムの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク75乾燥重量%と炭酸カルシウム25乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0226】このために、2リットル容ビーカーにPendrak攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finntalc C10)を攪拌下に一度に導入することによりタルクの水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁

液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0227】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0228】同一方法及び同一設備を使用し、粒子の75%が直径1μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、乾分濃度65%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸1.0乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつ炭酸カルシウムの水性懸濁液を同時に調製した。

【0229】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク75乾燥重量%と炭酸カルシウム25乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々115.5.5gと384.6gをビーカーに注いで混合した。

【0230】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブルックフィールド粘度測定値は150mPa.sであった。

【0231】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクと炭酸カルシウムの混合懸濁液(75%/25%乾燥重量)であり、この懸濁液はただ1種の分散剤を使用して得られる。

【0232】試験100：本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液と炭酸カルシウムの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク50乾燥重量%と炭酸カルシウム50乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0233】このために、2リットル容ビーカーにPendrak攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finnthalic C10)と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを攪拌下に一度に導入することによりタルクの水性懸濁液を調製した。

【0234】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0235】同一方法及び同一設備を使用し、粒子の75%が直径1μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、乾分濃度65%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して酸1.0乾燥重量%に等しい被験コ

ポリマー濃度をもつ炭酸カルシウムの水性懸濁液を同時に調製した。

【0236】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク50乾燥重量%と炭酸カルシウム50乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々770.4gと769.2gをビーカーに注いで混合した。

【0237】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブルックフィールド粘度測定値は350mPa.sであった。

【0238】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクと炭酸カルシウムの混合懸濁液(50%/50%乾燥重量)であり、この懸濁液はただ1種の分散剤を使用して得られる。

【0239】試験101：本試験は本発明の例であり、タルクの水性懸濁液と炭酸カルシウムの水性懸濁液を平行して調製した後、混合してタルク25乾燥重量%と炭酸カルシウム75乾燥重量%を含む懸濁液を得る。

【0240】このために、2リットル容ビーカーにPendrak攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度64.9%の懸濁液を得るために必要な量のタルク(Finnminerals社の市販品Finnthalic C10)と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー1.0重量%に相当する量の被験コポリマーを攪拌下に一度に導入することにより、タルクの水性懸濁液を調製した。

【0241】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸85重量%と、アクリルアミド5重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.38のポリマーである。

【0242】同一方法及び同一設備を使用し、粒子の75%が直径1μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石を出発材料とし、乾分濃度65%と、懸濁液中に存在する合計乾量に対して1乾燥重量%に等しい被験コポリマー濃度をもつ炭酸カルシウムの水性懸濁液を同時に調製した。

【0243】これらの2種の懸濁液を20分間攪拌後に、タルク25乾燥重量%と炭酸カルシウム75乾燥重量%を含む水性懸濁液が得られるように夫々385.2gと1153.8gをビーカーに注いで混合した。

【0244】混合物を10分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブルックフィールド粘度測定値は220mPa.sであった。

【0245】従って、本発明により得られる水性懸濁液

は乾分濃度の高い(65.0%)取り扱い易いタルクと炭酸カルシウムの混合懸濁液(25% / 75%乾燥重量)であり、この懸濁液はただ1種の分散剤を使用して得られる。

【0246】試験102：本試験は本発明の例であり、炭酸カルシウム50乾燥重量%とタルク50乾燥重量%を含む混合水性懸濁液を直接調製する。

【0247】このために、粒子の60%が直径2μm未満の粒度のノルウェー鉱床産大理石とタルク(Finn minerals社の市販品Finnitalc C10)を出発材料とし、2リットル容ビーカーにPendravalk攪拌機を取り付けて水を入れ、乾分濃度65%の懸濁液を得るために必要な等量の前記大理石及びタルクを攪拌下に一度に導入することにより、炭酸カルシウムとタルクの混合水性懸濁液を調製した。このビーカーに更に、懸濁液中に存在する合計乾量に対して乾燥酸コポリマー2.0重量%に相当する量の被験コポリマーを加えた。

【0248】本試験で使用したコポリマーは、ソーダで100%まで中和後に、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.35のポリマーである。

【0249】混合物を20分間攪拌後に、適当な回転体を用いて100rpmでDVI型ブルックフィールド粘度計により周囲温度でブルックフィールド粘度(T₀)を測定した。ブルックフィールド粘度測定値は350mPa.sであった。

【0250】従って、本発明により得られる水性懸濁液は乾分濃度の高い(65%)取り扱い易い炭酸カルシウムとタルクの混合懸濁液(50% / 50%乾燥重量)である。

【0251】実施例9

本実施例は、微粒懸濁液に細分化するために粉碎する粗粒炭酸カルシウムの懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。このために、種々の被験粉碎助剤を利用することにより、OMYA S.A.社から商品名BL200で市販されている天然炭酸カルシウムから粗粒炭酸カルシウム懸濁液を調製した。

【0252】試験103：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%

と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリレート5重量%から構成される比粘度0.67のポリマーを使用した。

【0253】試験104：本試験は本発明の例であり、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸90重量%と、エチレンオキシド25モルでエトキシル化したトリスチリルフェノールメタクリレート10重量%から構成される比粘度4.6のポリマーを使用した。

【0254】各試験とも、粒子の19%が直径2μm未満となるような粒度をもつOrgon鉱床(フランス)産炭酸カルシウムの水性懸濁液を調製した。

【0255】水性懸濁液は合計重量に対して乾分濃度76重量%とした。

【0256】粉碎しようとする炭酸カルシウムの乾燥重量に対する乾燥重量%として下表に示す量に従って粉碎助剤をこの懸濁液に導入した。

【0257】固定シリンダーと回転インペラーを備えるDyno-Mill型粉碎機に懸濁液を流し、粉碎機の粉碎媒体は直径0.6mm~1.0mmのコランダムボールから構成した。

【0258】粉碎媒体の総占有容積は1150cm³、重量は2900gとした。

【0259】粉碎室は容積1400cm³とした。

【0260】粉碎機の周速度は10m/秒とした。

【0261】炭酸カルシウム懸濁液を18リットル/時の流速で循環させた。

【0262】Dyno-Mill粉碎機の出口に200μmメッシュのセバレーターを配置し、粉碎後の懸濁液と粉碎体を分離できるようにした。

【0263】各粉碎試験時の温度は約60°Cに維持した。

【0264】粉碎終了時(T₀)に細分化顔料懸濁液のサンプルをフラスコに回収し、適当な回転体を使用して回転速度10rpm及び100rpmでRVT型ブルックフィールド粘度計により温度20°Cで粘度を測定した。

【0265】粒度はMicromeritics社のSedigraph 5100により測定した。

【0266】全実験結果を下表7にまとめる。

【0267】

【表8】

表 7

	試験番号	使用した粉碎助剤		粒度 % < 1μm	ブルックフィールド粘度(mPa.s) 10rpm 100rpm	
		比粘度	消費率 % sec/sec		10rpm	100rpm
本発明	103	0.67	1.27	31	8100	1250
本発明	104	4.6	1.1	45	8500	2040

【0268】表7から明らかなように、乾分濃度の高い

炭酸カルシウムの細分化水性懸濁液が得られる。

【0269】実施例10

本実施例は、微粒懸濁液に細分化するための粗粒雲母（粒子の18%が直径1μm未満の粒度のJungbau nzlauer GmbH社の市販品ASCOAT 30）の水性懸濁液の調製における、モノマーの少なくとも1種を界面活性構造にしたコポリマーの使用に関する。

【0270】試験105：本試験は本発明の例であり、懸濁液の乾分を65%とした以外は実施例9と同一設備

及び同一手順を使用し、ソーダで100%まで中和し、アクリル酸95重量%と、疎水基R'が炭素原子数32の分枝鎖アルキル基であり、m及びpが0であり、q=1であり、n=25である一般式(I)のメタクリレート5重量%から構成される比粘度1.85のポリマーを使用した。

【0271】得られた結果を下表8に示す。

【0272】

【表9】

表 8

	試験番号	使用した粘度助剤		粒度 % < 1μm	ブレックフィールド粘度(mPa.s)	
		比粘度	消費率 % sec/sec		10 rpm	100 rpm
本発明	105	1.85	0.70	36.1	25000	4100

【0273】表8から明らかなように、乾分濃度の高い雲母の細分化水性懸濁液が得られ、従来技術の添加剤を

使用してもこのような懸濁液を得ることはできなかつた。

フロントページの続き

(72)発明者 ジヤツク・モンゴワン
フランス国、69550・カンシウ、アンシュ
エル（番地なし）

(72)発明者 ジヤンーマルク・スユオ
フランス国、69480・リュスネ、ル・ペロ
(番地なし)